

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-140576

(P2000-140576A)

(43) 公開日 平成12年5月23日 (2000.5.23)

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 0 1 D	53/68	B 0 1 D 53/34	1 3 4 C 4 D 0 0 2
	53/22	53/22	4 D 0 0 6
	53/70	71/64	
// B 0 1 D	71/64	53/34	1 3 4 E

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-314493

(22) 出願日 平成10年11月5日 (1998.11.5)

(71) 出願人 000157119

関東電化工業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目2番1号

(72) 発明者 福島 守之

群馬県渋川市大崎1497 関東電化工業株式
会社 渋川工場内

(72) 発明者 鈴木 浩行

群馬県渋川市大崎1497 関東電化工業株式
会社 渋川工場内

(74) 代理人 100089705

弁理士 社本 一夫 (外5名)

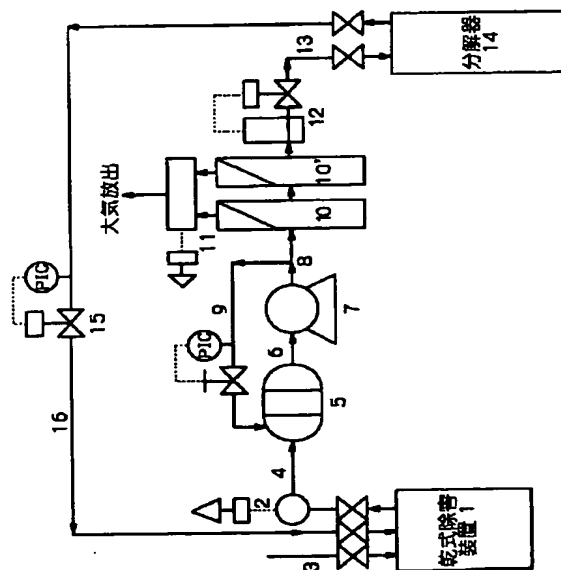
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素系ガス含有混合物の無害化処理システム

(57) 【要約】

【課題】 エッチング工程やCVD工程等からのフッ素化合物含有排ガスの効率的、経済的な処理システムを提供すること。

【解決手段】 該排ガス中の高活性、易処理性の酸性ガス及び/または酸化性ガス成分をまず処理除害し、次いでガス流を圧縮及びガス分離膜手段により濃縮化かつ減容化した後に難処理性ガス成分 (PFC, 等) を分解処理することにより、加熱に要するエネルギーの節減、装置の小型化、処理の効率化を達成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒素またはその他の不活性ガス中に

(i) パーフルオロ化合物、ハイドロフルオロカーボン類、 SF_6 、 NF_3 から選択される少なくとも1種及び
(ii) 酸性ガス及び／または酸化性ガス、を含有する混合ガスから上記(i)及び(ii)を除去し、無害化する処理システムにおいて：

(1) 固体及び／または液体処理剤との接触により混合ガスから(ii)酸性ガス及び／または酸化性ガスを無害化分離する段階；

(2) 段階(1)から排出されるガス中に同伴されるダスト及び／またはミストを除去するフィルター段階；

(3) 段階(2)から排出されるガスを後続の分離膜による濃縮段階に備えるため圧縮する段階、及びこの段階で生じる過圧縮分のガスを部分的に前のフィルター段階(2)へ戻す付属的段階；

(4) 前(3)の圧縮段階で圧縮減容されたガスを分離膜を用いて多量の窒素またはその他の不活性ガスを分離バージし、前記(i)の成分に関してガスを濃縮する段階；及び

(5) 段階(4)で濃縮されたパーフルオロ化合物、ハイドロフルオロカーボン類、 SF_6 、 NF_3 の少なくとも1種を含有する濃縮ガス流を除害装置で処理する段階；を配列結合してなる上記混合ガス無害化処理システム。

【請求項2】 段階(1)で使用する装置が(ii)酸性ガス及び／または酸化性ガスを無害化するための固体薬剤を充填された乾式の装置である請求項1のシステム。

【請求項3】 段階(5)で使用する装置が化学熱分解法装置であり、かつ該分解生成ガスを段階(1)の返還する段階をさらに含む循環方式とした請求項1または2のシステム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エッチング工程、CVD工程等からのフッ素化合物含有排ガスの処理システムに関し、さらに詳しくは多量の不活性ガス中にフッ素化合物を含む混合ガスからなる排ガスを成分ガスの種類に応じての分別処理により浄化するための装置システム及び方法に関する。

【0002】

【従来の技術】周知のように半導体等の製造に際してのエッチング工程におけるエッチング剤として、あるいはCVD工程等におけるプラズマ洗浄剤として、いろいろなフッ素含有化合物、例えばパーフルオロ化合物(PFC_x)、ハイドロフルオロカーボン類(HFC_x)、 SF_6 、 NF_3 等が使用されている。このような製造加工工程からの排ガスは、一般に多量の窒素またはその他の不活性ガスと共に使用済みの残留未反応ガス、ならびに反応によって生じた酸性ガス(HF 、 HCl 、 HBr 、 Si

F_4 、 WF_6 、 SO_2 、 SOF_2 、 SO_2F_2 、 SF_4 、 COF_2 等)及び酸化性ガス(O_3 、 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 ClF_3 、 ClF 等)を含んで成る混合ガスである。大気汚染、オゾン層破壊、地球温暖化の諸問題の解消防止のためにはそのような排ガスを大気中へ安全に放出できるように無害化、浄化することが必要である。

【0003】従来上記のような排出混合ガス中の種々のガス成分のうちで主に酸化性ガスを除去処理するための処理剤及び方法(例えば特開平7-116507号公報参照)、ならびに酸性ガス及び酸化性ガスを主に除去処理するための処理剤、装置及び方法(例えば特公平7-14455号公報参照)は公知であるが、これらの技術はパーフルオロ化合物(PFC_x)やハイドロフルオロカーボン類(HFC_x)の除去処理には必ずしも満足すべき効果を示さない。

【0004】我々は上記の PFC_x や HFC_x を含む混合ガスを分解剤の存在下に高温で加熱分解し、分解生成物を吸着剤に吸収させることにより清浄化する化学熱分解法技術を提案してきた(特開平7-116466号公報、特開平7-132211号公報参照)。

【0005】もしも前記のような排ガスを処理浄化する目的でこれらの公知方法を適用したとしても、その排ガス混合物中に含まれるガス化合物の種類が多様にわたること、排ガス中に同伴されてくるダストや気/固接触処理中に発生するダストによる操作障害が発生すること、一般に希釈された低濃度で非処理ガスを含む混合ガスの大容積を取扱うために全体装置が大型化し、相対的に処理効率が低くなること、それに伴ないエネルギー効率が低いこと等の大きな問題が発生し、多成分排ガス処理のために簡単には実用化が困難である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は上記のような従来技術応用に関する諸問題に鑑み、排ガス処理をコンパクトな装置でかつ低エネルギー消費量で効率的に実施するために、公知技術とさらに別の付加技術とを効果的に組合せ配列結合した装置システムを案出するために多岐にわたる試験、研究、検討を展開した結果本発明を完成した。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は前記の排ガス混合物中の成分の反応性の高低に注目し、

(i) 反応性が相対的に低いパーフルオロ化合物(PFC_x)、ハイドロフルオロカーボン類(HFC_x)、 SF_6 、 NF_3 からなる群と；

(ii) 反応性が相対的に高い酸性ガス(HF 、 HCl 、 HBr 、 SiF_4 、 WF_6 、 SO_2 、 SOF_2 、 SO_2F_2 、 SF_4 、 COF_2 等)及び酸化性ガス(O_3 、 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 ClF_3 、 ClF 等)と；に分類し、

(i)及び(ii)を別異の段階で処理することを着想したが、これらの段階を単に連結しただけでは、混合ガス

中に含まれるダストあるいは場合によりミストによる配管、装置等への障害、処理目的ガスの低濃度処理ガス容積が大きいこと（それによる低処理効率、低エネルギー効率）等の問題を解決する必要があった。

【0008】そこで反応性が高く処理剤と容易に反応（あるいは処理剤に容易に吸着）する上記(ii)酸性ガス及び酸化性ガスをまず排ガスから除去して、排ガスの負荷（すなわち処理除去されるべき物質質量）を軽減し、しかる後に上記(i)PFC_n、HFC_n、SF₆、NF₃等の反応性の相対的に低い成分を含む排ガスを処理する方式を選択したが、前述の如きダストやミスト（前段階で液体処理剤を使用した場合等）の問題、被処理成分の低濃度の問題、被処理ガスの大容積の問題等を解決するのに適切な手段を探索し、採用する必要があった。そこで本発明では、ダスト及び／またはミスト除去（フィルター）装置、圧縮装置ガス分離膜（被処理成分濃縮）装置を組込むことにより、上記(ii)酸化ガス及び酸化性ガス以外の(i)のガスを、高濃度で含む減容した被処理ガス流を、それらのガスの分解除去処理に付すこととなる基本構成を採用した。

【0009】かくして本発明は、窒素またはその他の不活性ガス中に(i)パーフルオロ化合物、ハイドロフルオロカーボン類、SF₆、NF₃から選択される少なくとも1種及び(ii)酸性ガス及び／または酸化性ガス、を含有する混合ガスから上記(i)及び(ii)を除去し、無害化する処理システムにおいて：

(1) 固体及び／または液体処理剤との接触により混合ガスから(ii)酸性ガス及び／または酸化性ガスを無害化分離する段階；

(2) 段階(1)から排出されるガス中に同伴されるダスト及び／またはミストを除去するフィルター段階；

(3) 段階(2)から排出されるガスを後続の分離膜による濃縮段階に備えるため圧縮する段階、及びこの段階で生じうる過圧縮分のガスを部分的に前のフィルター段階(2)へ戻す付属段階；

(4) 前(3)の圧縮段階で圧縮減容されたガスを分離膜を用いて多量の窒素またはその他の不活性ガスを分離バージし、前記(i)の成分に関してガスを濃縮する段階；及び

(5) 段階(4)で濃縮されたパーフルオロ化合物、ハイドロフルオロカーボン類、SF₆、NF₃の少なくとも1種を含有する濃縮ガス流を除害装置で処理する段階；を配列結合してなる上記混合ガス無害化処理システムを提供する。

【0010】本発明システムにおいては、排ガス混合物中の酸性ガス及び酸化性ガスの除去を行う。酸性ガス及び酸化性ガスは活性であるため、乾式の除害装置（例えば特開平7-116507号、特公平7-14455号公報参照）で比較的容易に処理することができる〔段階(1)〕。この段階では湿式の除害装置を用いることも

できる。酸性ガスや酸化性ガスは、微量であっても、後続のガス分離段階(4)で使用されるガス分離膜を劣化させるため、一般的には段階(1)から出るガスにおける酸性ガスや酸化性ガスの存在をモニタリングすることが必要である。このモニタリングの方法としては、酸性ガスや酸化性ガスにより変色する少なくとも1個、好ましくは複数個のインジケータを用いることができる（前記両公報参照）。

【0011】段階(1)で用いられた乾式または湿式の除害装置中の固体または液体処理剤に起因するダストやミスト、あるいは供給混合ガス中に存在するエッチングやCVDプロセス由来の微細なダストによる後続配管、装置、器具等に対する障害を防止するためにそのようなダストやミストをフィルター装置で除去する〔段階(2)〕。

【0012】しかる後に、次段階(4)におけるガス分離膜によるガス分離を促進する目的ならびに被処理ガス容積の減少（減容）目的のために段階(2)から出るガスを圧縮する〔段階(3)〕。この圧縮圧力は使用するガス分離膜の特性に依存するが、通常は100～1000kPaのオーダーである。段階(4)において、市販の窒素分離膜例えばポリイミド製のガス分離膜が好適に使用できる。ガス分離膜装置は、1基のみでなく、複数基を例えばシリーズに配列して使用することができる。

【0013】ガス分離膜を用いて多量の窒素及びその他の不活性ガスを、後処理段階(5)の前に分離することにより、パーフルオロ化合物、ハイドロフルオロカーボン類、SF₆、NF₃等の段階(1)で除去されなかった成分が高濃度で存在する濃縮ガス流が得られ、これは段階(5)へ送られる。この濃縮ガス流は段階(5)での除害（例えば化学熱分解法：特開平7-116466号、特開平7-132211号公報参照）の際の加熱に要するエネルギー量を大巾に節減できる。

【0014】段階(4)における透過ガス量（比率）の値は特定な値に限定されるものではなく、段階(5)で使用される除害装置の処理能力の許容範囲内であればよい。なお分離される窒素（及び／または不活性ガス）は大気中にバージされるので、そのバージ流中のパーフルオロ化合物等の濃度が実質的にゼロになるよう段階

(4)及びそれに関連する段階を操作することが重要である。

【0015】本発明システムでは段階(1)後のダスト（及び場合によりミスト）を除去したガスを圧縮機で圧縮しガス流量を制御することにより、多量の窒素または不活性ガスを放棄することができる。

【0016】その結果として、段階(5)の除害装置、例えば前記のような化学熱分解法装置に導入されるガス容積は、初期段階に供給される混合ガス容積の1/5ないし1/20に減少させることができ、消費加熱エネルギーも同様に1/5ないし1/20程度に節減される。段階

(5)で化学熱分解法を使用する場合、その生成した酸性ガスは、段階(1)の除害装置の入口へ返還されて処理を受ける。段階(5)に導入される圧縮状態のガスの容積が小さいので、段階(5)の装置の小型化が可能である。

【0017】図1に本発明システムの具体化例のフローチャートを示す。

【0018】この具体化例において1は段階(1)のための乾式除害装置であり、例えばシリーズ配列の化学反応室及び物理吸着室を有し、それらの室にはソーダライム、アルミナ、活性炭、亜硫酸ソーダ含浸アルミナ、あるいはX型ゼオライト剤等の物質が固体処理剤として充填されており、出口には酸性ガス、酸化性ガスの存在をモニタリングするための破過検知(インジケータ)装置2が設けられている。もしも酸性ガス等の存在が検知されればシステムは運転停止される。除害装置1には外部からパイプ3を経て、処理されるべき混合ガスは通常室温付近の温度で供給される。除害装置1で処理されたガス流は破過検知(インジケータ)装置2、パイプ4を経てフィルター装置5に入りダスト、ミスト等を除去され、次いでパイプ6を経て圧縮機7で例えば700kPaに圧縮される。圧縮機7の下流側のパイプ8からはパイプ9が分岐され、系内圧力を制御するために過圧縮分のガスをフィルター装置5のダスト(ミスト)除去部分またはその部分の前段に戻すようになっている(これはクッション作用を果す)。パイプ8のガス主流は、次いで窒素分離膜を備えたガス分離膜装置10、10'(シリーズ配列)に入り、膜を透過して多量に分離された窒素(及び他の不活性ガス)はPEC濃度計11による検査を受けて、安全確認された後に大気へ放出される。

【0019】ガス分離膜装置10、10'において窒素分離膜を透過せずに濃縮された状態のガス流(通過流)は流量制御器12(例えばマスフローコントローラー)及びパイプ13を経てPFC、(及びHFC、SF₆、NF₃)を分解するための熱化学分解器14へ入り処理される。熱化学分解器14で分解生成するガスは酸性ガスを含むので、圧力調整器15を含むパイプ16によって乾式除害器1への返還され、再びそこで処理に付される。

【0020】本発明システム中の重要な構成である圧縮〜ガス分離段階のガス分離効果及び濃縮化効果をさらに明らかにする実施例及び比較例を以下に示す。

【0021】

【実施例】<模擬排ガスの調製>半導体工場等のエッチング工程やCVD工程からの排ガスを想定し、模擬混合ガスを次のように調製した。

【0022】i. 各種パーフルオロ化合物(CF₄、C₂F₆、C₃F₈、CHF₃)、SF₆及びNF₃等のポンペを準備し、圧力調整器を取付けた。圧力調整器の二次圧を10kPaに調節し、マスフローコントローラーによ

り、所定量の選択された上記ガスをポンペから導入するようにした。

【0023】ii. 次に酸性ガス(HF、HBr)、酸化性ガス(Cl₂)それぞれのポンペを準備し、ポンペに圧力調整器を取付け、その二次圧を10kPaに調節し、マスフローコントローラーにより所定量の選択された上記ガスを導入するようにした。

【0024】iii. 更に窒素ガスのポンペを準備し、圧力調整器を取り付け、その二次圧を10kPaに調節し、マスフローコントローラーにより所定量の窒素ガスを導入するようにした。

【0025】iv. これらのi、ii及びiiiのポンペから導入した各種ガスを混合器で混合し、試料ガスとした。

【0026】それぞれの試料ガスをサンプリングしてガスクロマトグラフィー法、ガス検知管法、中和滴定法、酸化還元滴定法により分析した。

【0027】<処理システムによる処理>図2に示される具体例の処理システムを用いて種々の模擬混合ガスを無害化処理した。

【0028】乾式除害装置1は 特公平7-14455号公報に記載のタイプのステンレス製PVCライニング付きであり、ソーダライムを化学反応室及び物理吸着室に充填したものであり、酸性/酸化性ガスで変色するインジケータが破過検知器2として備えられていた。乾式除害装置1からのダストを除去するため、フィルターを直列で2段設けたフィルター装置5を接続した。最初のフィルターは10μのメッシュサイズであり、次のフィルターは1μのメッシュサイズであり、それぞれテフロン製であった。フィルター入口には圧力計(マノスターゲージ)を取付け、閉塞状況を観察した。フィルター出口には、ダスト除去状況を確認するためパーティクルカウンターを付設した。

【0029】窒素ガス用分離膜モジュールをシリーズで二段接続し、ガス分離膜装置10、10'とした。二段目の分離膜モジュールを透過せず通過したガスの流量をマスフローコントローラーで制御した。また分離膜モジュール透過ガスについてはパーフルオロ化合物等の濃度を赤外線吸収ガス検出器でチェックし、流量をガス積算計で測定した。分解器14へ向かう通過ガスの流量は、供給量の1/5〜1/20(容積基準)を目標とした。

【0030】分解器14は特開平7-132211号公報に記載のタイプの熱化学分解装置であり、シリカゲル分解剤及び吸着剤(活性アルミナ：ソーダライム：亜硫酸ナトリウム=10:10:1容混合物)を充填し、900〜1100℃の加熱温度で運転した。いずれの実施例においても2週間にわたる実験期間中に除害効果は実質上完全であった。

【0031】表1に各実施例及び比較例における分解ガス；供給圧力；ガス分離膜装置の供給側、透過側及び通過側におけるガス量及び分解ガス濃度；を示す。

【0032】

【実施例1】PFC₁としてCF₄：300ml/分、酸性ガスとしてHF：30ml/分、N₂：30l/分の混合ガスを供給した。ガス分離膜モジュールはポリイミド製でろ過面積が約3m²品を使用した。

【0033】

【実施例2】PFC₁としてC₂F₆：300ml/分、酸性ガスとしてHBr：30ml/分、N₂：30l/分の混合ガスを供給した。ガス分離膜モジュールはポリイミド製でろ過面積が約3m²品を使用した。

【0034】

【実施例3】PFC₁としてC₃F₈：300ml/分、酸性ガスとしてHBr：30ml/分、N₂：30l/分の混合ガスを供給した。ガス分離膜モジュールはポリイミド製でろ過面積が約3m²品を使用した。

【0035】

【実施例4】PFC₁としてC₄F₁₀：300ml/分、酸性ガスとしてHF：30ml/分、N₂：30l/分の混合ガスを供給した。ガス分離膜モジュールはポリイミド製でろ過面積が約3m²品を使用した。

【0036】

【実施例5】PFC₁としてCHF₃：300ml/分、酸性ガスとしてHF：30ml/分、N₂：30l/分の混合ガスを供給した。ガス分離膜モジュールはポリイミド製でろ過面積が約3m²品を使用した。

*ミド製でろ過面積が約3m²品を使用した。

【0037】

【実施例6】PFC₁としてSF₆：300ml/分、酸化性ガスとしてCl₂：30ml/分、N₂：30l/分の混合ガスを供給した。ガス分離膜モジュールはポリイミド製でろ過面積が約3m²品を使用した。

【0038】

【実施例7】PFC₁としてNF₃：300ml/分、酸化性ガスとしてCl₂：30ml/分、N₂：30l/分の混合ガスを供給した。ガス分離膜モジュールはポリイミド製でろ過面積が約3m²品を使用した。

【0039】

【比較例1】PFC₁としてCF₄：300ml/分、酸化性ガスとしてCl₂：30ml/分、N₂：30l/分の混合ガスを供給した。ガス分離膜モジュールはポリスルホン製で、ろ過面積が約3m²品を使用した。

【0040】

【比較例2】PFC₁としてCF₄：300ml/分、酸化性ガスとしてCl₂：30ml/分、N₂：30l/分の混合ガスを供給した。ガス分離膜モジュールはポリイミド/ポリシロキサン製で、ろ過面積が約3m²品を使用した。

【0041】

【表1】

実施例No 及び 比較例No	分解ガス	供給圧力 (kpa)	供給側		透過側		透過側	
			ガス量 (L/min)	濃度 (vol%)	ガス量 (L/min)	濃度 (vol%)	ガス量 (L/min)	濃度 (vol%)
実施例1	CF ₄	700	31.2	1.0	28.1	0.01	3.1	9.94
2	C ₂ F ₆	700	30.5	1.0	27.5	0.05	3.0	9.70
3	C ₃ F ₈	700	30.3	1.0	27.2	0.05	3.1	9.35
4	C ₄ F ₁₀	700	29.8	1.0	26.7	0.04	3.1	9.23
5	CHF ₃	700	31.2	1.0	28.2	0.11	3.0	9.37
6	SP ₆	700	30.1	1.0	27.2	0.04	2.9	10.00
7	NF ₃	700	30.1	1.0	27.0	0.06	3.1	9.23
比較例1	CF ₄	700	30.8	1.0	22.9	0.24	7.9	3.22
2	CF ₄	700	30.3	1.0	20.1	0.42	10.2	2.14

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明システムの一具体化例のフローチャート。

【符号の説明】

1 乾式除害装置
2 破過検知装置

5 フィルター装置

7 圧縮機

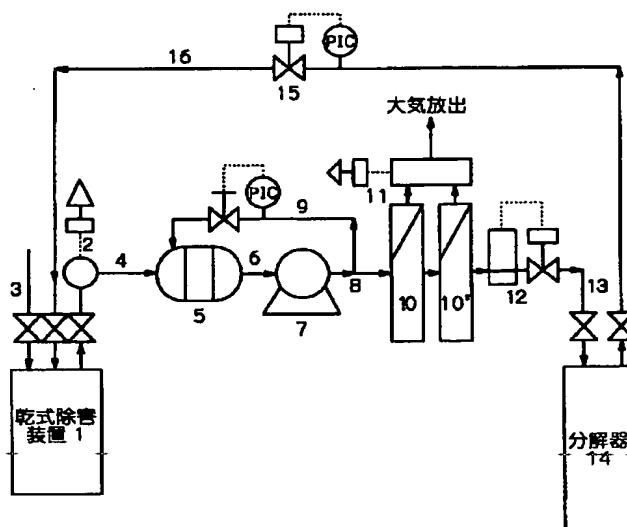
10、10' ガス分離膜装置

40 12 流量制御器

14 熱化学分解器

16 再循環パイプ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 高木 康雄
群馬県渋川市大崎1497 関東電化工業株式
会社渋川工場内
(72)発明者 大矢 浩三
群馬県渋川市大崎1497 関東電化工業株式
会社渋川工場内

F ターム(参考) 4D002 AA22 AA23 AB01 AC10 BA03
BA04 BA12 BA14 BA16 BA20
DA02 DA13 DA16 DA45 DA46
GA01 GA02 GB01 GB02 GB03
GB04 GB08 HA03 HA10
4D006 GA41 HA41 KA02 KA52 KA72
KB12 KB14 KB30 KE02Q
KE02R KE03Q KE03R KE04Q
KE04R KE07Q KE07R KE12Q
KE12R KE13Q KE13R KE14Q
KE14R KE30P MA03 MB04
MC58X MC65X PB19 PB70
PC01